

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59023476  
PUBLICATION DATE : 06-02-84

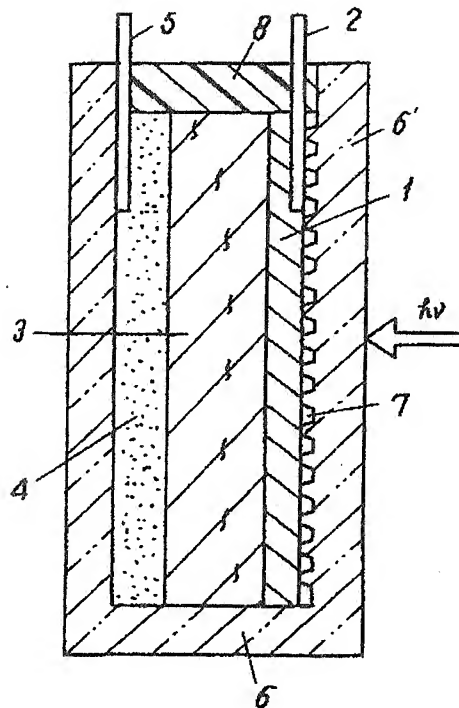
APPLICATION DATE : 29-07-82  
APPLICATION NUMBER : 57133416

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : SEKIDO SATOSHI;

INT.CL. : H01M 14/00

TITLE : PHOTOCELL



ABSTRACT : PURPOSE: To increase quantum efficiency of a photocell by arranging a photosensitive electrode in the inside of a light transmission part of a cell container and placing an electrolyte thin layer between the photosensitive electrode and the light transmission part of the container.

CONSTITUTION: A mixture of AgX (X=halogen) and CuX is melted and casted to a plate, and the plate is rolled with a hot roller to form a photosensitive electrode 1. This electrode 1 is arranged in the inside of a light transmission part 6' of a cell container 6. A separator 3 made of an electrolyte resistant resin nonwoven fabric is placed between the electrode 1 and a counter electrode 4 obtained by applying a small quantity of platinum black to the surface of graphite. An electrolyte comprising a KX solution containing HX is impregnated in the separator 3. Recesses 7 are installed in the inside of the light transmission part 6' of the container 6, and the electrolyte is filled in the recesses to form an electrolyte thin layer. Light is irradiated from the side of the light transmission part 6' to reduce light absorption by the electrolyte and facilitate dissolution of X generating on the light incidence side in the electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—23476

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 14/00

識別記号

庁内整理番号  
P 7268—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 光電池

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

① 特 願 昭57—133416

① 出 願 人 松下電器産業株式会社

② 出 願 昭57(1982)7月29日

門真市大字門真1006番地

⑦ 発 明 者 関戸聡

④ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

2ページ

明 細 書

1、発明の名称

光電池

2、特許請求の範囲

(1) 透光性部分を有する電池容器と、ハロゲン化銅とハロゲン化銀を含み前記容器の透光性部分の内側に配した感光性電極と、前記感光性電極と隔離されて電池容器内に配した不活性金属対極と、前記両電極間に満たしたハロゲン化カリウム水溶液からなる電解液とを備え、感光性電極と電池容器の透光性部分との間に電解液の薄層を介在させた光電池。

(2) 電池容器の透光性部分の内面に凹凸を設け、凹部内に電解液を収容した特許請求の範囲第1項記載の光電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ハロゲン化銀の光分解を利用して、光により充電するよりにした光電池に関する。

従来例の構成とその問題点

ハロゲン化銀の光分解は写真やホトクロガラスに利用されているが、電池に利用する試みもある。

例えば、電解質にハロゲン化銀を用い、その片側に透明電極、他の側に黒鉛電極を設け、透明電極を通して入射する光によって分解したハロゲンを黒鉛電極に吸収させ、これと透明電極上に生成した銀との間で放電させて電池とする試みもなされている。この構成では、固体電解質の厚みを10μm程度以下にしないと出力当たりのコストが実用的でない。また、この程度の厚みであるとせいぜい数回の繰り返し寿命しかなく、しかも黒鉛へのハロゲン吸着速度が遅く、かつ少ないので、量子効率が低い欠点がある。

一方、ハロゲン化銀を含む感光性電極と、白金を含む透明電極からなる対極との間にハロゲン化カリウム水溶液からなる電解液を満たし、対極及び電解液を通して、感光性電極に光を入射させる構成の光電池が提案されている。

この電池は、光分解によって感光性電極に銀が生成し、同時に生成するハロゲンをポリハライド

カリウム錯体として電解液が吸収し、感光性電極を負極、対極を正極として放電させるものである。

この場合、感光性電極にハロゲン化銅や増感色素を加えることにより、量子効率が增大することも既に提案されている。

しかし、この構成の電池では、光分解が進むと、電解液中のポリハライドカリウム錯<sup>体</sup>が、感光性電極の光分解に必要な波長領域の光を吸収するので、量子効率が著しく低下する欠点がある。

#### 発明の目的

本発明は、以上のような不都合を解消するもので、感光性電極を光入射側に配することによって、電解液による光吸収を少なくし、しかも感光性電極の光入射側に生成するハロゲンの電解液中への溶解も容易にして量子効率を向上しようとするものである。

#### 発明の構成

本発明の光電池は、透光性部分を有する電池容器と、ハロゲン化銀とハロゲン化銅を含み容器の透光性部分の内側に配した感光性電極と、この電

極と隔離されて容器内に配した白金黒のような不活性電極と、両電極間に満たしたハロゲン化カリウム水溶液からなる電解液とを備え、感光性電極と電池容器の透光性部分との間に電解液の薄層を介在させたことを特徴とする。

ここにおいて、電池容器と感光性電極との間に電解液の薄層を形成するには、電池容器の内面に凹凸を設けるのが最も簡単である。

本発明の電池は、ハロゲンの光分解によって感光性電極上に生成する銀を負極活物質、電解液中にポリハライドカリウム錯体として吸収されるハロゲンを正極活物質、対極を正極集電体として放電させることができる。そして、光分解に必要な光は感光性電極側から入射するので、電解液による光吸収が少なく、しかも、感光性電極の光入射側に生成するハロゲンも光入射側の電解液によって容易に吸収される。なお、光入射側の電解液は、対極側の電解液と連通していて、吸収するハロゲンが容易に対極側へ拡散するようにすることが望ましい。

#### 実施例の説明

以下、本発明を実施例によって詳しく説明する。

第1図は本発明による光電池の構成例を示す。

図において、1は感光<sup>性</sup>電極である。ハロゲン化銀 AgX とハロゲン化銅 CuX との混合物を溶融して 1 mm 厚程度の板に鋳造した後、100 μm 程度の<sup>性</sup>厚さにホットローラで圧延して作る。2は感光電極のリードで、銀の箔または線を電極1に圧入したものである。3はセパレータで、耐電解液性の樹脂不織布で作られる。4は対極で、黒鉛の表面に微量の白金黒をつけたものである。5は対極のリードである。

6は透明材質からなる電池容器である。鉛ガラスやアクリル樹脂が、感光性電極の光分解に必要な波長の光吸収が少ないので望ましい。この電池容器は、感光性電極1に対応する部分6のみを透光性とし、他の部分は不透光性としてもよい。7は容器の部分6の内面に設けた凹部で、感光性電極1の光入射側への電解液の接触を助けるものである。8は封口板である。

電解液には濃度 0.1 モル/l 以上のハロゲン化カリウム KX 水溶液で、酸 HX により pH を 2 に調整したものを用いる。ここでハロゲン X としては、電極1のハロゲンと共通のものを用いる。

ここで、感光性電極1には、AgBr 10モル% と CuBr 90モル% の混合物からなるものを用い、その光入射側には増感色素3、3'-ジエチル-4, 5, 4', 5'-ジベンゾチオカルボンアニンプロマイドの 0.1 モル/l の水溶液を塗布し、乾燥した。この色素は吸収光波長が 530 ~ 690 nm で、640 nm にピークを有するものである。この電極は、容器6の部分6の内面に圧接させる。

また、対極4には、1 mm 厚の黒鉛板を 0.1 モル/l の H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 中に浸漬し、ホルマリンで還元して白金黒を付着させたものを用いた。また、電解液には、pH 2, KBr 濃度 1.0 モル/l の水溶液を用いた。電池容器6にはアクリル樹脂を用い、凹部7として、6 mm のピッチで巾 3 mm、深さ 1 mm の溝を設けた。

上記の構成の電池を A とし、比較例として容器

6に凹部7を設けないものをBとする。また、電池容器6の部分6'の内面に凹部を設けず、透明電極を蒸着し、その上にAgBr 10モル%とCuBr 90モル%の混合物を蒸着して感光性電極とし、対極に透明電極を用い、その他は同様に構成した電池をCとする。

これらの電池A, Bについては感光性電極側から、Cについては対極側から、それぞれ50cmの距離の600Wのキセノンランプにより照射して充電の量子効率の経時変化を調べた。その結果を第2図に示した。

また、量子効率が零に達したところで照射を続けながら放電の電流と平坦電圧を求め、第3図に示した。

本発明の電池Aでは、ハロゲンの溶失によって光が吸収されないで、量子効率の低減が少なく、大電流放電も可能になる効果があることが認められる。

次に、電池Aにおける対極を変えた場合の比較を示す。

く、比較的大電流での放電も可能な光電池が得られる。

#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の電池の構成例を示す縦断面図、第2図は各種光電池の充電効率の比較を示す図、第3図は放電特性の比較を示す図、第4図は対極の異なる光電池の放電特性の比較を示す図、第5図は端子電圧の経過変化を比較した図である。

1……感光性電極、3……セパレータ、4……対極、6……電池容器、7……凹部。

代理人の氏名 弁理士 中尾 敏 男 ほか1名

1mm厚の黒鉛板を $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ の各0.1モル/l水溶液に浸漬し、ホルマリンで還元して各金属黒を付着させた対極を用いた電池をD, E, F、黒鉛板を用いた電池をGとする。

第4図は、量子効率が零に達したところ(電池の端子電圧が1.0Vに達する)で照射を続けながら放電電流と平坦電圧との関係を求めた結果を示すものであり、第5図は照射しながら100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の放電を続けた場合の端子電圧の変化を示したものである。

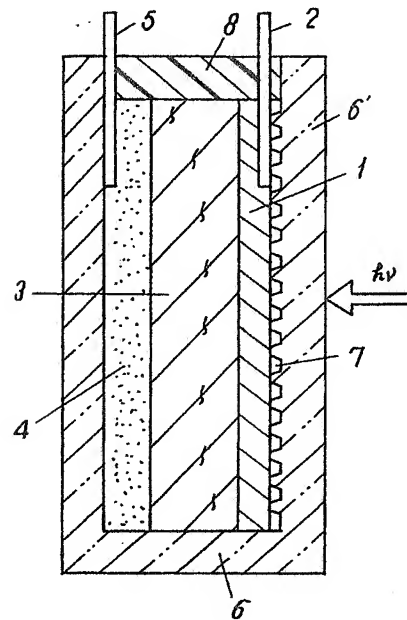
電池の特性は対極の触媒の有無にも関係する。白金を触媒としたものは大電流放電が可能で、持続性も高いことが認められる。

上記の例では、ハロゲンXとして臭素を用いたが、ヨウ素を用いることもできる。また、感光性電極としては、ハロゲン化銀とハロゲン化銅との混合物に限らず、 $\text{RbAg}_x\text{Cu}_{4-x}\text{I}_y\text{Cl}_{5-y}$ のような化合物を用いてもよい。

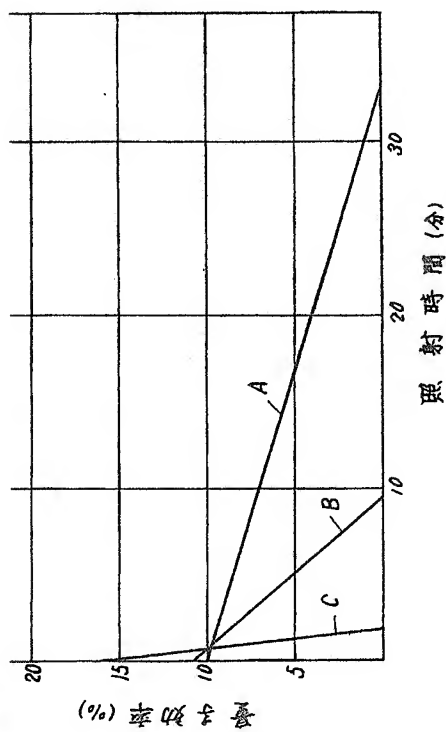
#### 発明の効果

以上のように、本発明によれば、充電効率が高

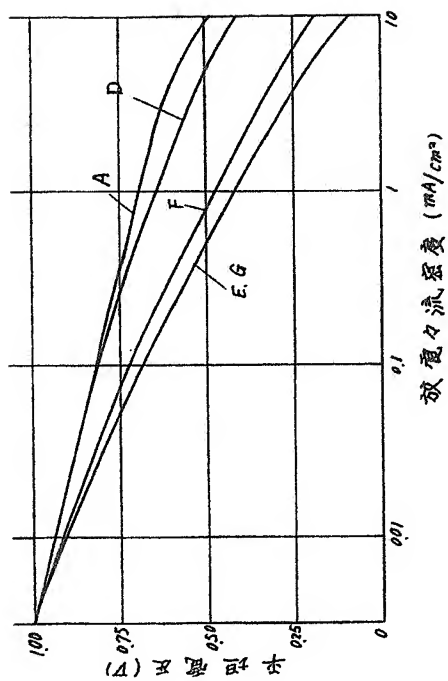
第 1 図



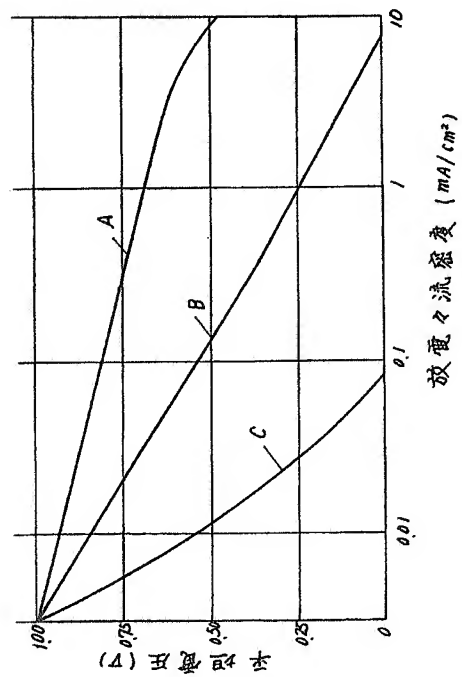
第 2 圖



第 4 圖



第 3 圖



第 5 圖

